

6-4-01
Attorney Docket No.: 08038.0025
Customer Number: 22,852

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Takashi AKAHORI

Serial No.: 09/660,884

Filed: September 12, 2000

For: SEMICONDUCTOR DEVICE



Group Art Unit:

Examiner:

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicant hereby claims the benefit of the filing date of Japanese Patent Application No. 1998-140584, filed May 7, 1998, for the above-identified U.S. patent application.

In support of this claim for priority, enclosed is one certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:

David W. Hill
Reg. No. 28,220

Date: November 13, 2000

DWH/FPD/rgm
Enclosures

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 5月 7日

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第140584号

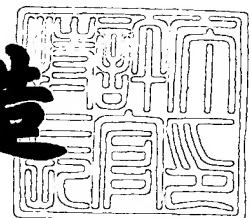
出 願 人
Applicant (s):

東京エレクトロン株式会社

2000年 8月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3064595

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP981025

【提出日】 平成10年 5月 7日

【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明の名称】 半導体装置

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社 相模事業所内

【氏名】 赤堀 孝

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代表者】 東 哲郎

【代理人】

【識別番号】 100091513

【弁理士】

【氏名又は名称】 井上 俊夫

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105399

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に形成されたフッ素添加カーボン膜からなる絶縁膜と、このフッ素添加カーボン膜の上に形成された銅からなる配線層と、を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】 基板上に形成されたフッ素添加カーボン膜からなる絶縁膜と、このフッ素添加カーボン膜の上に形成された銅からなる配線層と、

前記配線層がフッ素添加カーボン膜から剥離するのを防止するためにフッ素添加カーボン膜と配線層との間に形成された密着層と、を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項 3】 前記密着層は、金属層と、炭素と前記金属を含む化合物とを含むことを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置。

【請求項 4】 前記金属層はチタン層であることを特徴とする請求項 3 記載の半導体装置。

【請求項 5】 前記フッ素添加カーボン膜は非晶質であることを特徴とする請求項 1, 2, 3 又は 4 記載の半導体装置。

【請求項 6】 前記フッ素添加カーボン膜は、膜密度が 1.50 g/cm^3 以上であることを特徴とする請求項 1, 2, 3, 4 又は 5 記載の半導体装置。

(膜密度は単位があるのでしょうか。あれば教えてください。)

【請求項 7】 前記フッ素添加カーボン膜は、膜中に含まれる酸素の濃度が 3 原子%以下であることを特徴とする請求項 1, 2, 3, 4, 5 又は 6 記載の半導体装置。

【請求項 8】 前記フッ素添加カーボン膜は、膜中に含まれる窒素の濃度が 3 原子%以下であることを特徴とする請求項 1, 2, 3, 4, 5, 6 又は 7 記載の半導体装置。

【請求項 9】 前記フッ素添加カーボン膜は、膜中に含まれるホウ素の濃度が 10 ppm 以上 1 原子%以下であることを特徴とする請求項 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 又は 8 記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、層間絶縁膜をフッ素添加カーボン膜により形成すると共に、配線層を銅により形成した半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、 n 層目の配線層と $(n+1)$ 番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

【0003】

この際、一般的に層間絶縁膜としては SiO_2 膜が用いられ、配線層としてはアルミニウム(Al)層が用いられている。ところが Al の配線を用いると、パターンの微細化に伴って抵抗が増大するため電源線の電位降下やクロック信号の遅延のばらつきを招き、誤動作を生じさせてしまうという問題や、配線に流れる電流密度が増加するため、エレクトロマイグレーションによって断線が起こり、信頼性が悪くなるという問題がある。

【0004】

このため Al よりも低抵抗であり、エレクトロマイグレーションに強い銅(Cu)を配線材料として用いることが検討されている。この場合 Cu はエッチングが困難であるため、例えば化学的機械研磨(CMP)法を利用したプロセス、つまり絶縁膜上に形成されたホールや溝に Cu を堆積し、次いでCMPを行って絶縁膜の表面を平坦することによりパターン配線が形成されている。

【0005】

【発明が解決しようとしている課題】

しかしながら Cu はシリコン及び酸化膜中に拡散しやすいので、絶縁膜として SiO_2 膜、配線材料として Cu を用いる場合には、 Cu の絶縁膜中への拡散に

より、デバイスの接合リークやゲート酸化膜の絶縁破壊、MOSしきい値電圧の変動などを招き、半導体デバイスの性能に悪影響を与えることとなる。

【0006】

このためCuを配線に使用する場合には、デバイスへのCu拡散を防ぐために例えば図17に示すように、絶縁膜11とCu配線層12との間に例えば200オングストローム程度の厚さのバリア膜13を形成することが検討されている。このバリア膜の材料としては、Ta, W, TiW, $TiSi_2$, TiN, Ta_2N , W_2N , $Ni_{0.6}Nb_{0.4}$, アモルファスTa-Si-N等を用いることが考えられているが、バリア膜13を形成する場合には製造工程が複雑化してしまうという問題や、バリア膜13の材料にはいずれも一長一短があり、その選定が困難であるという問題がある。

【0007】

一方バリア膜を形成する代わりに、Cuが拡散しにくい材料を用いて絶縁膜を形成することも検討されている。層間絶縁膜としては、 SiO_2 膜の他、 $SiOF$ 膜や、ポリイミド膜、PSI (Polyimide Siloxane) 膜、PAE (Polyaryleneethers) 膜、HSQ (Hydrogen Silsesquioxanes ($H_8Si_8O_{12}$)) 膜、BCB (Benzocyclobutene) 膜などが用いられている。

【0008】

これらの絶縁膜のうち、BCB高分子よりなるBCB膜にはCuが拡散しないと言われているが、 SiO_2 膜、 $SiOF$ 膜、ポリイミド膜、PSI膜にはCuが拡散することが確認されている。なおPAE膜、HSQ膜へのCuの拡散の有無については確認されていない。

【0009】

ところで近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されている。前記BCB膜の比誘電率は2.7程度であり、本発明者らはこれよりも比誘電率が小さく、かつCuが拡散しない材質を絶縁膜して用いることに注目している。

【0010】

本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、フッ素添加

カーボン膜（以下「CF膜」という）により絶縁膜を形成することによって、配線材料であるCuの絶縁膜への拡散を抑えた半導体装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

このため本発明の半導体装置は、基板上に形成されたフッ素添加カーボン膜からなる絶縁膜と、このフッ素添加カーボン膜の上に形成された銅からなる配線層と、を備えたことを特徴とする。ここで前記配線層がフッ素添加カーボン膜から剥離するのを防止するためにフッ素添加カーボン膜と配線層との間に密着層を形成するようにしてもよく、この場合密着層は、例えばチタン層等の金属層と炭素と前記金属を含む化合物とを含む層により構成される。

【0012】

このような半導体装置では前記フッ素添加カーボン膜は非晶質であることが望ましい。また銅の拡散防止性をより高めるためには前記フッ素添加カーボン膜は、膜密度が 1.50 g/cm^3 であることが望ましく、膜中に含まれる酸素の濃度が3原子%以下であることが望ましく、膜中に含まれるホウ素の濃度が10 ppm以上1原子%以下であることが望ましい。さらに硬度や耐熱性を向上させるためには、窒素添加も有効であるが前記フッ素添加カーボン膜は、膜中に含まれる窒素の濃度が3原子%以下であることが望ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の半導体装置は、絶縁膜としてCF膜を用い、配線層をCuにより形成することを特徴とするものである。このような半導体装置の具体的構造について図1を参照して説明する。この図は半導体装置の一例の一部を示すものであり、図1(a)は当該半導体装置の正面側の断面図、図1(b)は当該半導体装置の側面側の断面図を夫々示している。図中21～24はCF膜からなり、例えば7000オングストローム程度の厚さの層間絶縁膜であり、25、26は例えば7000オングストローム程度の厚さのCu層からなる配線層、27、28はW層よりなり、Cu配線層25、26の間を接続する接続線である。またこの例では、CF膜21とCu配線層25との間や、W層27とCu配線層25との間等に

は例えば200オングストローム程度の厚さの密着層29が形成されており、図1中この密着層29は便宜上1本の太線により表わされている。

【0014】

続いてこのような半導体装置の製造方法の一例について図2～図4を参照して説明する。先ず図2(a)に示すように、基板31の表面に例えば7000オングストロームのCF膜32aを形成する。このCF膜32aは例えば後述するECR(電子サイクロトロン共鳴)を利用したECRプラズマ装置(図5参照)において、例えばプラズマガスとしてAr(アルゴン)ガス、成膜ガスとしてC₄F₈ガス及びC₂H₄ガスを用い、当該成膜ガスをプラズマ化することにより形成される。

【0015】

続いてCF膜32aにWの配線を形成するための処理を行うが、この処理では先ず図2(b)に示すように、CF膜32a表面のWの配線を形成しようとする部分にWを埋め込むためのホール33aを形成する。このホール33aはCF膜32aの表面に所定のパターンを形成し、図示しないエッチング装置においてエッチング処理を行うことにより形成される。

【0016】

この後図2(c)に示すように、CF膜32aの表面にH₂のプラズマを照射する。つまり例えば後述するプラズマ処理装置(図6参照)において、ArガスとH₂ガスを導入してH₂ガスをプラズマ化し、当該H₂のプラズマを例えば5秒程度照射する。ここでArガスを導入するのはH₂のプラズマを生成しやすくすると共に、当該プラズマの安定化を図るためである。このようにH₂のプラズマを照射すると、CF膜32aでは図4に示すように、表層部のフッ素(F)がHと反応しHFとなってCF膜32aから飛散していく。このため当該表層部ではFが低減するが、炭素(C)は残存するのでCの濃度が高い状態となる。

【0017】

こうしてH₂のプラズマを照射した後、図2(d)に示すように、CF膜32aの表面全体に例えば200オングストロームの厚さのTi(チタン)層34を形成する。つまり例えば後述するスパッタ装置(図7参照)において、例えば装

置内を 300℃ 程度に加熱した状態で、先ず Ar ガスを導入してターゲットの Ti をスパッタし、こうして CF 膜 32a の表面全体にホール 33a の内壁面も含めて Ti 層 34 を形成する。

【0018】

このように基板 31 を加熱しながら当該 CF 膜 32a の表面に例えば Ti 層 34 を形成すると、図 4 に示すように、CF 膜 32a と Ti 層 34 との界面では、CF 膜 32 の表層部の C と Ti が反応して例えば 50 オングストロームの厚さの TiC (Ti と C とを含む化合物) 層 35 が形成される。この実施の形態では Ti 層 34 と TiC 層 35 とにより密着層が構成されている。

【0019】

ここで TiC 層 35 を形成するためにはターゲットの Ti と CF 膜表面との両方を加熱することが必要であるので、上述の例ではスパッタ装置の内部を 300℃ 以上に加熱した状態で Ti 層 34 を成膜しているが、この方法の代わりに Ti 層 34 を例えば 300℃ 程度の温度で成膜してから、当該 Ti 層 34 が形成された基板 31 に対して 400℃ 以上の温度でアニール処理を行うようにしてもよい。

【0020】

次いで図 2 (e) に示すように、Ti 層 34 等の表面に W 層 36 を形成して、ホール 33a に W を埋め込む処理を行った後、図 2 (f) に示すように、図示しない CMP 装置において CMP 処理 (研磨処理) を行ない、CF 膜 32a の表面の不要な Ti 層 34 つまりホール 33a の内壁面以外の Ti 層 34 を研磨して除去する。こうして CF 膜 32a に形成されたホール 33a に Ti 層 34 を介して W を埋め込み、W 層 36 よりなる接続線を形成する。

【0021】

続いてこのように W の接続線が形成された CF 膜 32a の表面に Cu 配線層を形成するための処理を行う。この処理では先ず図 3 (a) に示すように、W の接続線が形成された CF 膜 32a の表面に図 2 (a) と同様の方法で厚さ 7000 オングストロームの CF 32b を形成し、次に図 3 (b) に示すように、Cu の配線を形成しようとする CF 膜 32b の表面に図 2 (b) と同様の方法で溝 33

bをエッチングにより形成する。次いでこの表面に H_2 のプラズマを照射するがこの処理は例えば図2(c)に示す工程と同様に行われ、 H_2 のプラズマが例えば5秒程度照射される。

【0022】

続いて図3(c)に示すように、CF膜32bの表面全体にTi層37を形成する。この処理は例えば図2(d)に示す工程と同様に行われ、例えば200オングストロームの厚さのTi層37が形成される。その後図3(d)に示すように、Ti層37の表面に例えば7000オングストローム程度の厚さのCu層(Cu配線層)38を形成し、更に図3(e)のように図示しないCMP装置で研磨し、こうして多層配線構造の半導体デバイスが製造される。

【0023】

続いてECRプラズマ処理が行われるECRプラズマ装置と、 H_2 プラズマの照射が行われるプラズマ処理装置と、Ti層の形成が行われるスパッタ装置とについて図5～図7を用いて夫々簡単に説明する。先ず図5に示すECRプラズマ装置では、プラズマ室4Aと成膜室4Bとからなる真空容器4の内部には、高周波電源部41から導波管42及び透過窓43を介して例えば2.45GHzの高周波(マイクロ波)Mが供給されると共に、プラズマ室4Aの周囲と成膜室4Bの下部側に夫々設けられた主電磁コイル44aと補助電磁コイル44bとにより、プラズマ室4Aから成膜室4Bに向かい、ECRポイントP付近にて磁場の強さが875ガウスとなる磁場Bが形成される。こうして磁場Bとマイクロ波Mとの相互作用により前記ECRポイントPにて電子サイクロトロン共鳴が生じる。

【0024】

この装置でCF膜を形成するときには、成膜室4Bに設けられた載置台45に基板をなす半導体ウェハ(以下「ウェハ」という)10を載置すると共に、当該載置台45に高周波電源部46よりバイアス電圧を印加する。そして真空容器4内を排気管47を介して排気しながら、プラズマ室4Aにプラズマガス供給管48を介してプラズマガスであるArガスを導入すると共に、成膜室4Bに成膜ガス供給部49を介して成膜ガスを導入し、成膜ガスを前記電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ化する。なおこの装置では H_2 のプラズマを照射することでも

き、この場合にはプラズマ室4 A内に H_2 ガスとArガスとを導入して、 H_2 ガスを前記電子サイクロトロン共鳴によりプラズマ化する。

【0025】

また図6に示す装置は平行平板型のプラズマ処理装置であり、図中51は処理室、52は高周波電源部53に接続された下部電極をなす載置台、54は載置台52と対向するように設けられ、アースされた上部電極である。この装置では H_2 のプラズマの照射が行われるが、この際載置台52上にウエハ10を載置し、載置台52と上部電極53との間に高周波電力を印加してプラズマを発生させる。一方排気管55を介して排気しながら、ガス導入管56を介して H_2 ガスとArガスを夫々所定の流量で供給して H_2 ガスをプラズマ化し、このプラズマをウエハ10に形成されたCF膜の表面に例えば5秒程度照射する。

【0026】

図7に示す装置は平行平板型のスパッタ装置であり、図中61は処理室、62はアースされた下部電極をなす載置台、63は高周波電源部64に接続され、下部電極62に対向するように設けられた上部電極、65は上部電極63の下面には設けられたTiのターゲットである。

【0027】

この装置ではTiの成膜が行われるが、この際処理室61内を例えば300℃に加熱した状態で、載置台62と上部電極63との間に高周波電力を印加してプラズマを発生させる。一方排気管66を介して排気しながら、ガス導入管67を介してArガスを夫々所定の流量で供給して当該Arガスをプラズマ化し、このプラズマによりターゲット65をスパッタして、これにより載置台62上に載置されたウエハ10のCF膜上にTiを成膜する。

【0028】

このようにして製造された半導体装置では、後述の実験結果から明らかなようにCuはCF膜へ拡散していかないので、Cuにより配線層38を形成しても絶縁膜であるCF膜32への拡散が抑えられる。このため絶縁膜へのCuの拡散が原因となる素子のダメージが抑えられ、半導体装置の信頼性が高められて、半導体装置の質が向上する。

【0029】

またCuがCF膜32へ拡散していかないことから、絶縁膜へのCuの拡散を防止するためのバリア層が不要となるか、バリア層を設ける場合でも極めて薄いもので足りることとなる。さらにCF膜32は、後述の実験結果から比誘電率が2.5と低いので、このCF膜32を絶縁膜として用いることにより、微細化及び高速化に対応した半導体装置を得ることができる。

【0030】

さらにまた本発明の半導体装置では、Cu配線層38とCF膜32との間に密着層を形成しているので、CF膜32とCu配線層38との間の密着性が高くなり、CF膜32からのCu配線層38の剥離を抑えることができる。ここでCF膜に直接金属層を形成した場合には、CF膜中のFと金属とが反応してCF膜と金属層の界面に金属のフッ化物が形成されてしまい、この金属のフッ化物は一般に昇華点や融点が高いので、後のプロセスで基板が前記昇華点や融点以上の温度に加熱された場合に前記金属のフッ化物の融解や昇華が起こって当該金属のフッ化物がCF膜から剥がれるおそれがある。

【0031】

一方CF膜32とCu配線層38との間に密着層を形成すると、Ti層34とCF膜32との間の界面に形成されたTiC層35は融点が3257℃と高いので、基板31が高温に加熱されるプロセスにおいても、TiCは気化あるいは融解が起こらず安定しており、このためCF膜32からTiC層35が剥離してしまうことはない。またTi層34とCu配線層38やW層36とは金属層同士なので剥離しにくい。このため結果としてCF膜32とCu配線層38やW層36との剥離が抑えられ、信頼性の高い半導体装置を得ることができる。

【0032】

またTiC層35の導電率は $61 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であるため、CF膜32とCu配線層38やW層36との間にTiC層35が存在してもCu配線層38とW層36とは電氣的に接合されており、Cu配線層38やW層36を形成するときに剥がさなくても良い。ここで密着層を形成するための金属としては、Ti以外にWやMo（モリブデン）、Cr（クロム）、Co（コバルト）、Ta（タンタル）

、Nb（ニオブ）、Zr（ジルコニウム）等を用いることができる。WやMoのフッ化物の融点は20℃以下、CrやCoのフッ化物の融点は100℃付近以下であるのに対し、これらの金属の炭素化合物の融点はおよそ2000℃～4000℃であり、また同様にTa、Nb、Zrの炭素化合物の融点もかなり高いからである。

【0033】

続いてCF膜へのCuの拡散の有無を確認するために行った実験例について説明する。先ず実験で用いたサンプルの構造を説明すると、当該サンプルは図8（a）に示すように、シリコン基板上に5000オングストロームの厚さのCF膜と、500オングストロームの厚さのTi層と、2000オングストロームの厚さのCu層をこの順に成膜したものである（実施例1）。

【0034】

ここでCF膜とTi層とは次のように製造した。先ず上述のECRプラズマ装置において、Arガス、 C_4F_8 ガス、 C_2H_4 ガスを夫々150sccm、40sccm、30sccmの流量で導入し、マイクロ波電力（高周波電源部41）2.7kW、バイアス電力（高周波電源部46）1.5kW、基板温度400℃の下で、シリコン基板上にCF膜を形成した。次いで当該ECRプラズマ装置において、 H_2 ガスとArガスとを夫々300sccm、30sccmの流量で導入してCF膜の表面に H_2 のプラズマを5秒間照射した。このときマイクロ波電力は2700W、バイアス電力は0Wとした。その後図7に示す装置を用い、300℃の温度の下、Arガスを50sccmの流量で導入してCF膜の表面にTi層を成膜した。このとき高周波電源部64の電力は1200Wとした。

【0035】

こうして得られたサンプルについてSIMS（Secondary Ion Mass Spectroscopy）によりCu、Ti、CF、Siの量の分析を行なった。またサンプルに対して425℃にて1時間アニール処理を行なった後についても同様にSIMSにより分析を行なった。さらに比較実験として、図9（a）に示すように、シリコン基板上に5000オングストロームの厚さの SiO_2 膜と、500オングストロームの厚さのTi層と、2000オングスト

ロームの厚さのCu層をこの順に成膜したサンプル（比較例1）についても同様の実験を行った。

【0036】

この結果を実施例1について図8（図8（b）は成膜後のSIMS分析結果、図8（c）はアニール処理後のSIMS分析結果）に、比較例2について図9（図9（b）は成膜後のSIMS分析結果、図9（c）はアニール処理後のSIMS分析結果）に夫々示す。図中横軸はサンプルの深さ、縦軸はCu等のイオンの数を夫々示している。この結果、実施例1の場合にはアニール処理後ではCu層とTi層に相当する深さにおいてCuとTiとが存在するが、CF膜に相当する深さではCとFのみが存在し、Cuが存在していないという分析結果が得られた。これによりCuとTiとの間では相互に拡散が起こるが、CuとCF膜との間では拡散は起こらず、結局CuはTi層へは拡散するもののCF膜へは拡散しないことが認められた。

【0037】

一方比較例1の場合には、成膜後ではCF層に相当する深さにおいてSiとOの量に比べてCuの量が少ないが、アニール処理後ではSi、O、Cu、Tiが混在する状態となるという分析結果が得られ、これによりCuはTi層を拡散し、さらにSiO₂膜に拡散していくことが認められた。

【0038】

また実施例1のサンプルについて、Cu層の上面にテープを貼って当該テープを剥がし、テープを剥がすときにCF膜とTi層との間で剥離が起こるかどうかを目視で確認したところ剥離が認められなかった。また実施例1のサンプルのCF膜の比誘電率を測定したところ2.5であり、4程度であるSiO₂膜や2.7程度であるBCB膜よりも低いことが確認された。

【0039】

続いて半導体装置の電気特性を確認するために行った実験例について説明する。先ず実験で用いたサンプルの構造を説明すると、当該サンプルは、図10に示すように、シリコン基板上に5000オングストロームの厚さのCF膜と、50オングストロームの厚さのTi層と、2000オングストロームの厚さのCu層

と、200オングストロームの厚さのTiN層とをこの順に成膜したものである（実施例2）。

【0040】

このサンプルのシリコン基板とTiN層の間を図10に示すように電氣的に接続し、シリコン基板を275℃に加熱した状態で当該サンプルに1MV/cmの電圧を印加して、CF膜が短絡するまでの時間（0.1A/cm²になるまでの時間（以下「MTTF」という））を測定した。ここで図中71は電力供給部、72は電流計を夫々示しており、シリコン基板と電力供給部71との間でアースに接続した。

【0041】

また比較実験として、シリコン基板上に5000オングストロームの厚さのSiO₂膜と、50オングストロームの厚さのTi層と、2000オングストロームの厚さのCu層と、200オングストロームの厚さのTiN層とをこの順に成膜したサンプル（比較例2）についても同様の実験を行った。

【0042】

ここでMTTFの長さは、絶縁膜であるCF膜やSiO₂膜へのCuの拡散の程度に依存し、MTTFが長ければ絶縁膜へのCuの拡散量が少なく、Cuの拡散防止性が高いということを意味している。またCu層の上面にTiN層を形成したのは、Cu層の酸化を防止するためである。

【0043】

この結果実施例2のMTTFは1.92hrであるのに対し、比較例2の実施例2のMTTFは0.25hrであることから、絶縁膜としてCF膜を用いた場合には、SiO₂膜を用いた場合に比べてMTTFがかなり長くなることが確認され、この実験からもCuはSiO₂膜には拡散しやすいが、CF膜へはかなり拡散しにくいことが認められた。

【0044】

また上述の実施例1と同様の組成のCF膜の結晶性を確認するためにX線回折を測定したところ、結晶質の存在を示すブラッグピークを検出することはできず、当該CF膜は非晶質であることが確認された。ここで非晶質とは結晶子サイズ

が50～100オングストローム未満の微結晶をいう。このことから本発明の半導体装置では、絶縁膜であるCF膜が非晶質であって、50～100オングストローム未満の微結晶により形成されているため、Cuが通り抜けにくく、Cuの拡散防止性が高いと推察される。

【0045】

以上において本発明の半導体装置では、Cuの拡散防止性をより大きくするために、絶縁膜であるCF膜の膜密度を 1.50 g/cm^3 以上にすることが望ましい。即ち本発明者らは上述のECRプラズマ装置において基板31へ印加するバイアス電力を変えることによりCF膜の密度を高くするプロセスを検討しており、この結果バイアス電力の大きさと形成されるCF膜の密度との間には図11(a)に示す関係があり、バイアス電力が大きくなるとCF膜の緻密性が高くなることが認められた。

【0046】

ここで成膜条件は、Arガス 150 sccm 、 C_4F_8 ガス 40 sccm 、 C_2H_4 ガス 30 sccm 、マイクロ波電力 2.7 kW とした。一方夫々のバイアス電力で得られたCF膜のMTTFを測定したところ、図11(b)に示す結果が得られ、バイアス電力を 300 w 以上にした場合にはMTTFが 1.63 hr 以上と長くなることが認められた。

【0047】

これらの結果によりCF膜の膜密度が 1.50 g/cm^3 以上の場合にはMTTFが長くなり、Cuの拡散防止性が高くなるので、このようなCF膜を絶縁膜として用いることは有効であることが理解される。このようにCF膜の膜密度が 1.50 g/cm^3 以上の場合にMTTFが長くなるのは、CF膜の膜密度が大きくなって膜が緻密になると、Cuが通りにくくなり、Cuの拡散防止性が高くなるためと推察される。

【0048】

また本発明の半導体装置では、Cuの拡散防止性をより大きくするために、絶縁膜であるCF膜中の酸素(O_2)量を 3 atomic\% (原子%)以下にすることが望ましい。即ち本発明者らは半導体装置の耐圧性を向上させるためにCF

膜に O_2 を添加するプロセスを検討しており、この結果上述のECRプラズマ装置において成膜中に O_2 ガスを添加することによって、得られるCF膜中の O_2 量を制御することができ、図12(a)に示すように添加した O_2 ガス量が多いと形成されたCF膜中の O_2 量が多くなることが認められた。

【0049】

ここで成膜条件は、Arガス150sccm、 C_4F_8 ガス40sccm、 C_2H_4 ガス30sccm、マイクロ波電力2.7kW、バイアス電力1.5kWとし、 O_2 ガスは成膜ガス供給部49から導入した。一方添加した O_2 ガスの量と得られたCF膜のMTTFとの関係を調べたところ図12(b)に示す結果が得られ、 O_2 ガスの添加量が3sccm以下の場合にはMTTFが1.90hr以上に長くなることが認められた。

【0050】

これらの結果によりCF膜中の O_2 量が3atomic%以下の場合にはMTTFが長くなり、Cuの拡散防止性がより高くなるので、このようなCF膜を絶縁膜として用いることは有効であることが理解される。

【0051】

このようにCF膜中の O_2 量が3atomic%以下の場合にMTTFが長くなるのは、プロセス中に O_2 を添加すると、炭素間の二重結合($C=C$)の一部が酸素により切断されるので電流が流れにくくなってMTTFが長くなるが、逆にCF膜中の O_2 量が多くなり過ぎると、OがCuOを形成しようとしてCF膜中にCuを引き込んでしまい、結果としてCuがCF膜へ拡散しやすくなってしまいうためと推察される。

【0052】

さらに本発明の半導体装置では、硬度及び耐熱性を大きくするために絶縁膜であるCF膜中の窒素(N_2)を添加することが有効であるが、その添加量を3atomic%以下にすることが望ましい。即ち本発明者らはCF膜の硬度及び耐熱性を向上させるためにCF膜に N_2 を添加するプロセスを検討しており、この結果上述のECRプラズマ装置において、成膜中に N_2 ガスを添加することにより得られるCF膜中の N_2 量を制御することができ、添加した N_2 ガス量が多い

と形成されたCF膜中の N_2 量が多くなることが認められた(図13(a)参照)。

【0053】

ここで成膜条件は、Arガス150 sccm, C_4F_8 ガス40 sccm, C_2H_4 ガス30 sccm, マイクロ波電力2.7 kW, バイアス電力1.5 kWとし、 N_2 ガスは成膜ガス供給部49から導入した。一方添加した N_2 ガスの量と得られたCF膜のMTTFとの関係を調べたところ、図13(b)に示す結果が得られ、 N_2 ガスの添加量が2 sccm以下の場合にはMTTFが1.55 h以上になることが認められた。

【0054】

これらの結果によりCF膜中の N_2 量が3 atomic%以下の場合にはMTTFが長く、Cuの拡散防止性が高いことが理解される。またCF膜中の N_2 量が0 atomic%の場合には耐熱温度が450℃程度であるのに対して、 N_2 量が3 atomic%の場合には耐熱温度が590℃程度であり、さらにCF膜中の N_2 量が0 atomic%の場合には硬度が2.0 GPa程度であるのに対して、 N_2 量が3 atomic%の場合には硬度が2.8 GPa程度であった。

(硬度の定義はJournal of Materials Research、vol 7、Number 6、1992に従った。)

このことから N_2 を添加することによって耐熱性や硬度が大きいCN膜が一部に形成され、全体として絶縁膜の耐熱性や硬度を大きくすることができ、このような絶縁膜を用いることは有効であることが認められた。

【0055】

ここでCF膜中の N_2 量が3 atomic%以下の場合にMTTFが長くなるのは、 $C=C$ 結合がNで切られ $-C-N$ となるので電流が流れにくくなるためと考えられ、CF膜中の N_2 量が多くなり過ぎるとMTTFが短くなるのは、過剰な N_2 添加で $-C-C-$ のネットワークのかなりの部分の結合が阻害され、Cのダングリングボンド(未結合部)が増加、これによりCu-CというようにダングリングボンドがCuを寄せつけるので、CuがCF膜へ拡散しやすくなるためと推察される。なおCN膜はCF膜よりも比誘電率が高く、CN膜の量が多くな

ると絶縁膜全体の比誘電率も高くなってしまいますので、この点からもCF膜中の N_2 の量は3 atomic %以下であることが望ましい。

【0056】

さらにまた本発明の半導体装置では、半導体装置の耐圧性を向上させるために絶縁膜であるCF膜中のホウ素(B)量を10 ppm以上1 atomic %以下にすることが望ましい。即ち本発明者らは、半導体装置の耐圧性を向上させるためにCF膜にBを添加するプロセスを検討しており、この結果上述のECRプラズマ装置において、成膜中に BF_3 ガスを添加することにより、得られるCF膜中のB量を制御することができ、図14(a)に示すように添加した BF_3 ガス量が多いと形成されたCF膜中のB量が多くなることが認められた。

【0057】

ここで成膜条件は、Arガス150 sccm, C_4F_8 ガス40 sccm, C_2H_4 ガス30 sccm, マイクロ波電力2.7 kW, バイアス電力1.5 kWとし、 BF_3 ガスは成膜ガス供給部49から導入した。一方 BF_3 ガスの添加量と得られたCF膜のMTTFとの関係を調べたところ図14(b)に示す結果が得られ、 BF_3 ガスの添加量が10 sccm以下の場合、特に BF_3 ガスの添加量が0.2 sccm以上10 sccm以下の場合にMTTFが長くなることが認められた。

【0058】

これらの結果によりCF膜中のB量が1 atomic %以下の場合、特に10 ppm以上1 atomic %以下の場合にはMTTFが2.35 hr以上に長くなり、Cuの拡散防止性がより高くなるので、このような絶縁膜を用いることは有効であることが理解される。

【0059】

このようにCF膜中のB量が1 atomic %以下の場合にMTTFが長くなる理由は次のように考えられる。つまりCF膜中にダングリングボンドを持ったCが存在するとこのダングリングボンドによりCuが電氣的に引き込まれやすく、結果としてCuがCF膜に拡散されやすくなる。これを抑えるためにCF膜中にBを添加すると、ダングリングボンドを持ったCはBと結合するのでダングリ

ングボンドの量が減少し、この結果Cuが拡散しにくくなってMTTFが長くなるが、CF膜中のB量が多くなり過ぎるとリーク電流が多くなるので、CF膜が導電性になってMTTFが短くなってしまうと推察される。

【0060】

またこのようにBが添加されたCF膜についてSIMSによりC, F, Si, B, Oの量の分析を行なった。この実験で用いたサンプルは、シリコン基板上に5000オングストロームの厚さのCF膜を成膜したものであり、CF膜はBF₃ガスを1sccmの流量で添加したもの（実施例3）と5sccmの流量で添加したもの（実施例4）とした。なおCF膜の成膜条件は、Arガス150sccm, C₄F₈ガス40sccm, C₂H₄ガスを30sccm, マイクロ波電力2.7kW, バイアス電力1.5kWとした。

【0061】

この結果を実施例3について図15(a)に、実施例4について図15(b)に夫々示す。図中横軸はサンプルの深さ、縦軸はCu等のイオンの数を夫々示している。この結果により実施例3よりも実施例4の方がCF膜中のBの量が多く、CB結合が多く形成されていることが認められ、これによって実施例4の方がMTTFが長くなることが理解された。

【0062】

以上において本発明の半導体装置は図16のように構成してもよい。この装置では、図中81~84はCF膜からなる層間絶縁膜、85, 86はCu配線層であって、Cu配線層25, 26の間を接続する接続線もCu層87, 88により形成されている。なお図中89はCF膜81とCu配線層85との間等に形成された密着層である。また本発明の半導体装置ではCF膜とCu配線層を密着させる手法があれば、密着層は設けなくてもよい。

【0063】

さらに本発明の半導体装置の製造方法では、上述のH₂のプラズマ照射は例えば図5に示すECRプラズマ装置等で行うようにしてもよい。またTi層はCVD (Chemical Vapor Deposition) 等により成膜してもよい。この場合成膜ガスとしてTiCl₄ガスとH₂ガスとを用いることによ

り、 $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ti} + \text{HCl}$ の化学反応により CF 膜の表面に Ti 層が形成される。

【0064】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、絶縁膜をフッ素添加カーボン膜により形成しているので、配線層を銅により形成しても、銅の絶縁膜への拡散を抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の半導体装置の一例の構造の一部を示す断面図である。

【図2】

本発明の半導体装置を製造する場合の具体的な工程を説明するための工程図である。

【図3】

本発明の半導体装置を製造する場合の具体的な工程を説明するための工程図である。

【図4】

本発明の半導体デバイスの製造方法の概要を説明するための工程図である。

【図5】

CF 膜の成膜処理を行うための ECR プラズマ装置を示す断面図である。

【図6】

H_2 のプラズマ照射処理を行うための平行平板型プラズマ処理装置を示す断面図である。

【図7】

Ti 層の成膜処理を行うためのスパッタ装置を示す断面図である。

【図8】

半導体装置の SIMS 分析の結果を示す特性図である。

【図9】

半導体装置の SIMS 分析の結果を示す特性図である。

【図 10】

半導体装置の電気的特性を調べるための実験方法を説明するための説明図である。

【図 11】

CF膜の膜密度とバイアス電力との関係を示す特性図と、CF膜の膜密度とMTTFとの関係を示す特性図である。

【図 12】

プロセス中に添加した O_2 量とCF膜中の O_2 量との関係を示す特性図と、プロセス中に添加した O_2 量とMTTFとの関係を示す特性図である。

【図 13】

プロセス中に添加した N_2 量とCF膜中の N_2 量との関係を示す特性図と、プロセス中に添加した N_2 量とMTTFとの関係を示す特性図である。

【図 14】

プロセス中に添加した BF_3 量とCF膜中のB量との関係を示す特性図と、プロセス中に添加した BF_3 量とMTTFとの関係を示す特性図である。

【図 15】

半導体装置のSIMS分析の結果を示す特性図である。

【図 16】

本発明の半導体装置の他の例の構造の一部を示す断面図である。

【図 17】

従来の半導体装置の一部を示す断面図である。

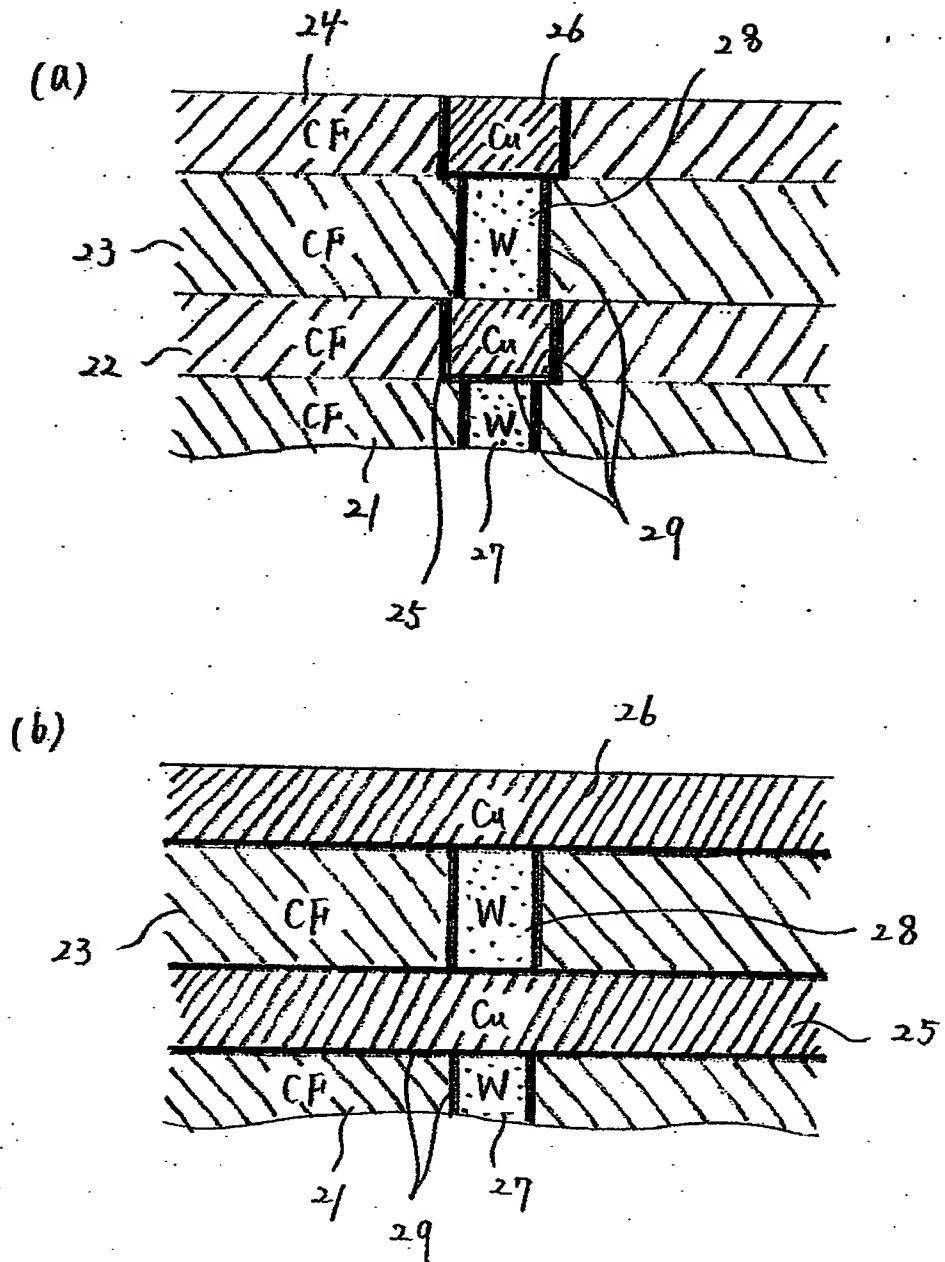
【符号の説明】

- 10 半導体ウエハ
- 21～24, 32, 81～84 CF膜
- 29 密着層
- 34 Ti層
- 35 TiC層
- 27, 28, 36 W層
- 25, 26, 38 Cu配線層

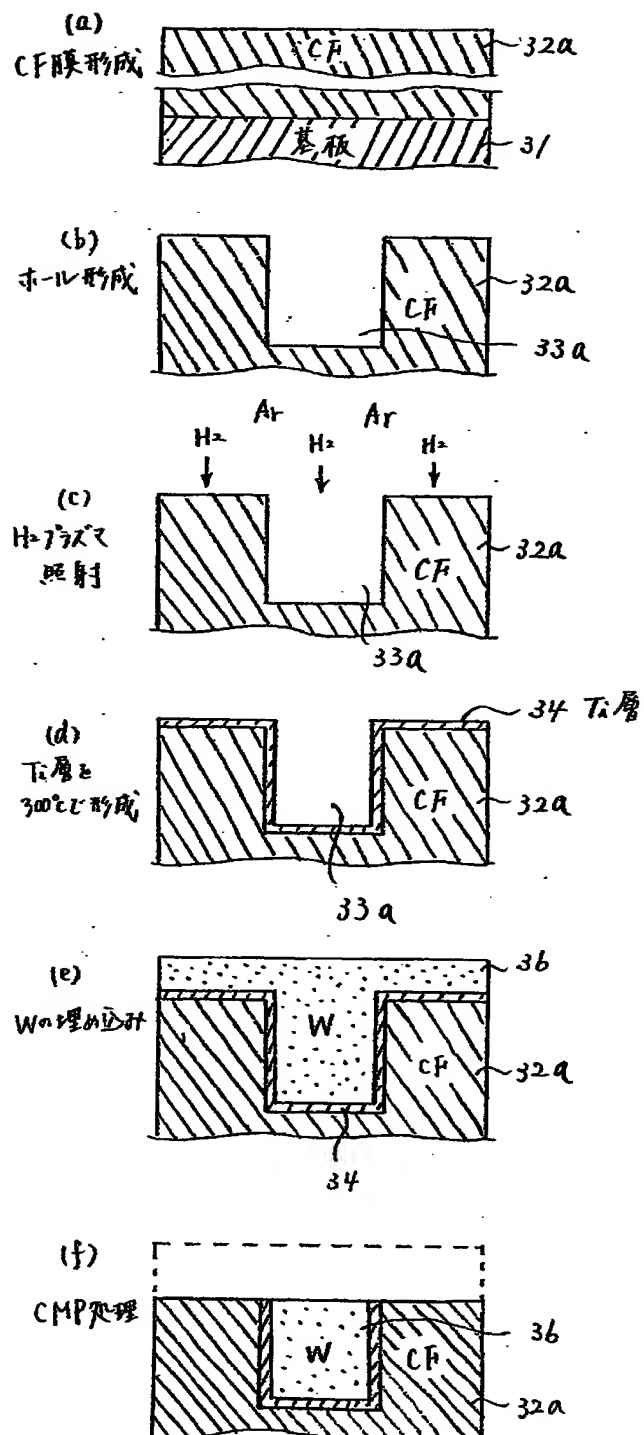
【書類名】

図面

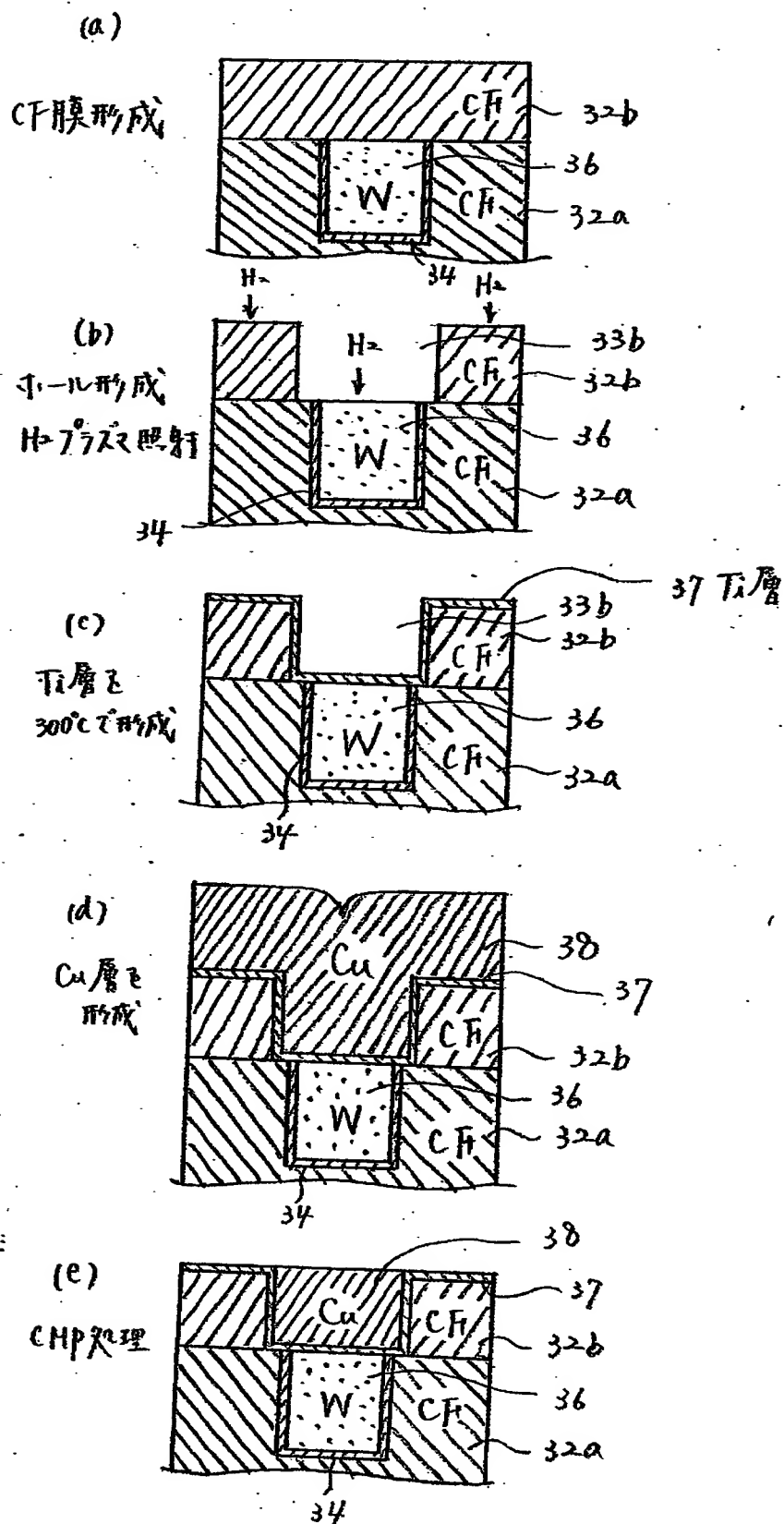
【図1】



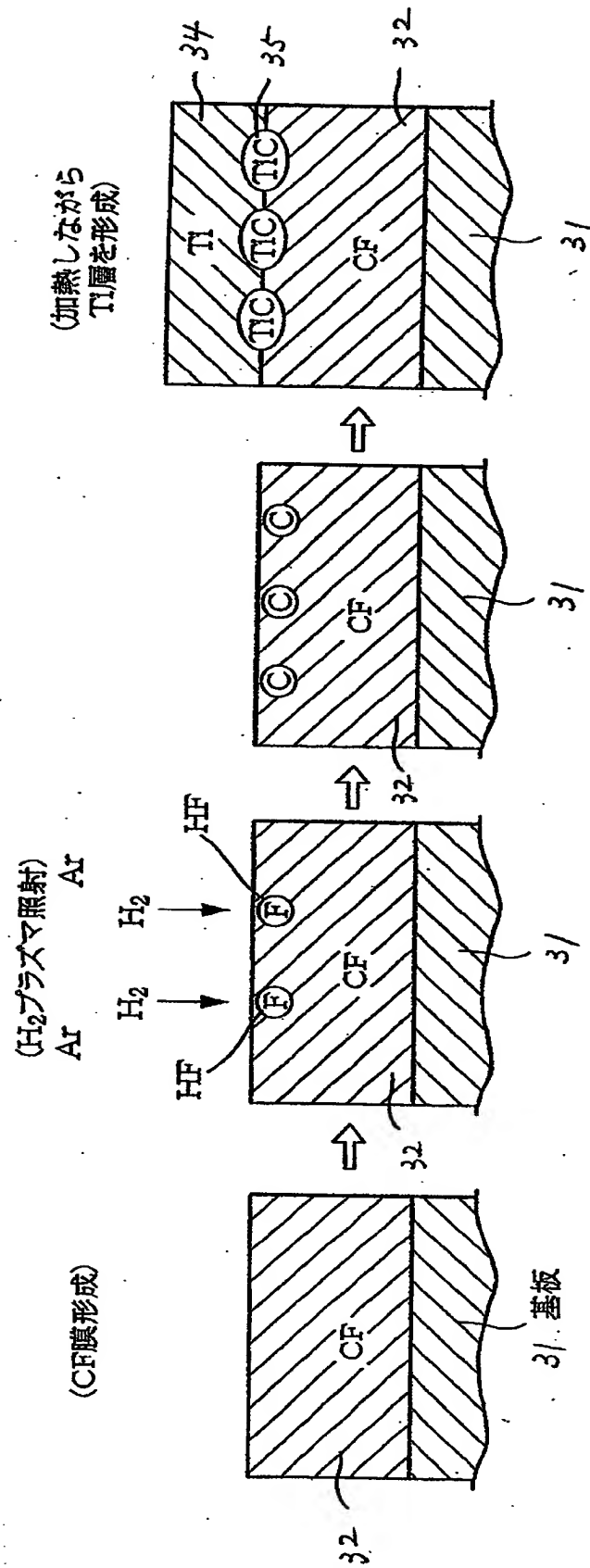
【図2】



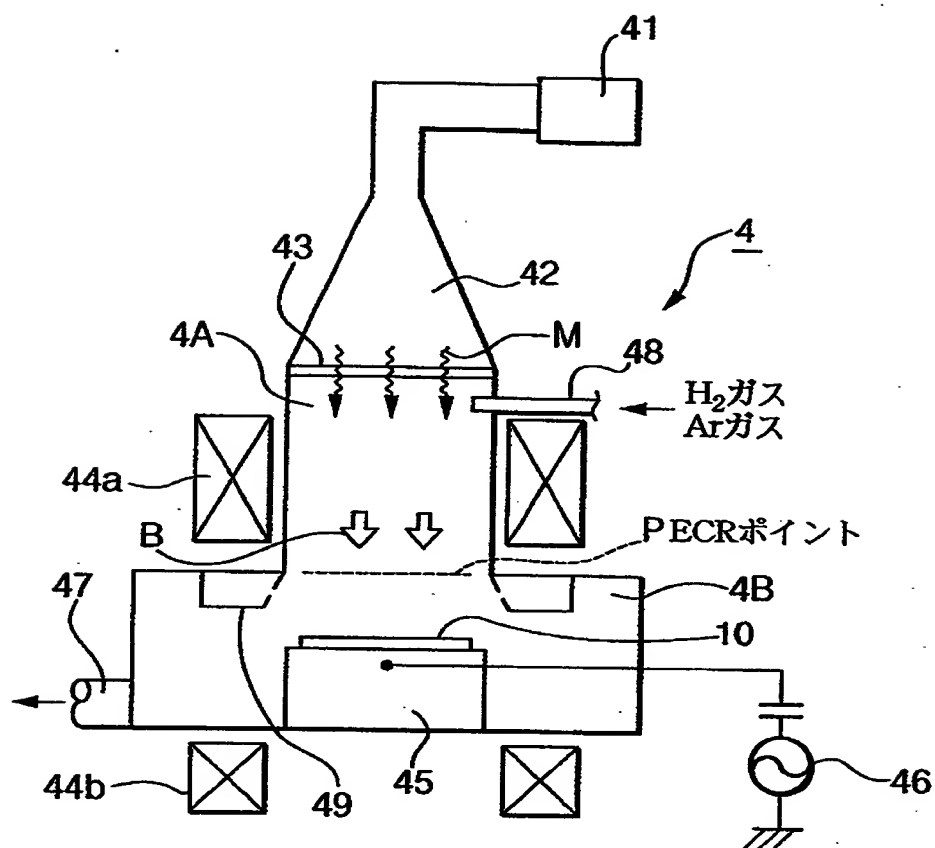
【図3】



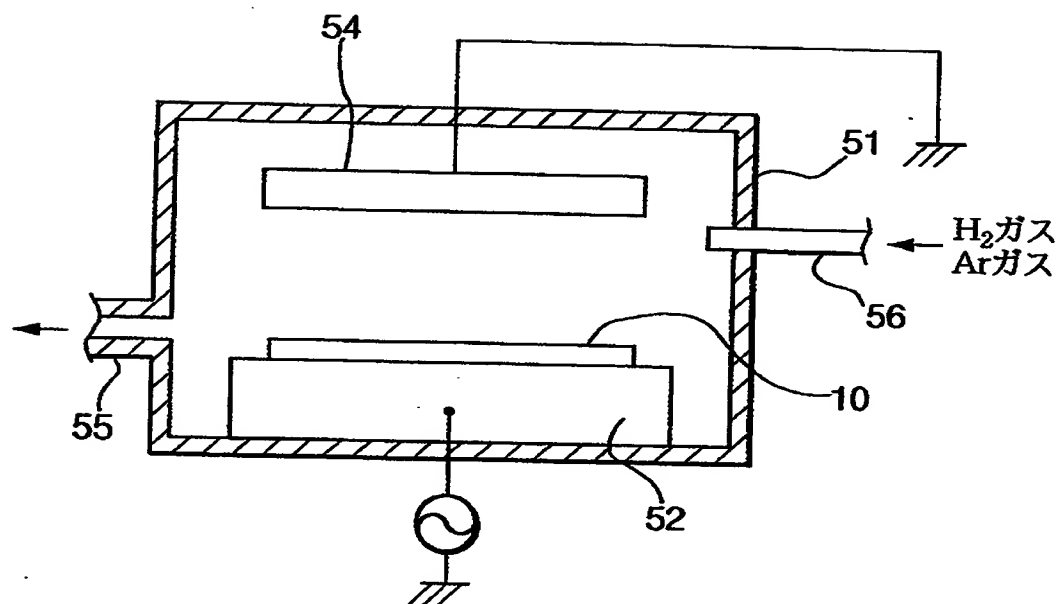
【図4】



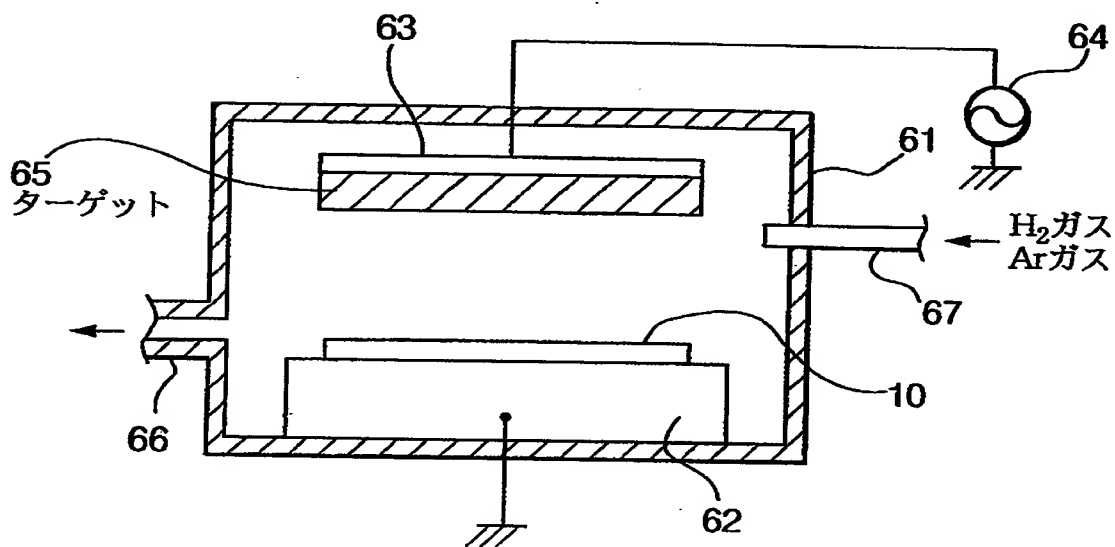
【図 5】



【図 6】



【図 7】

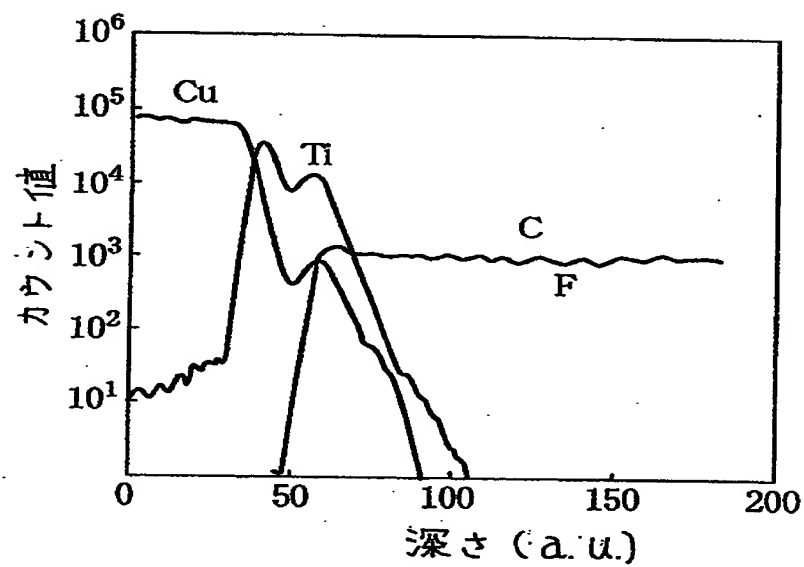


【図 8】

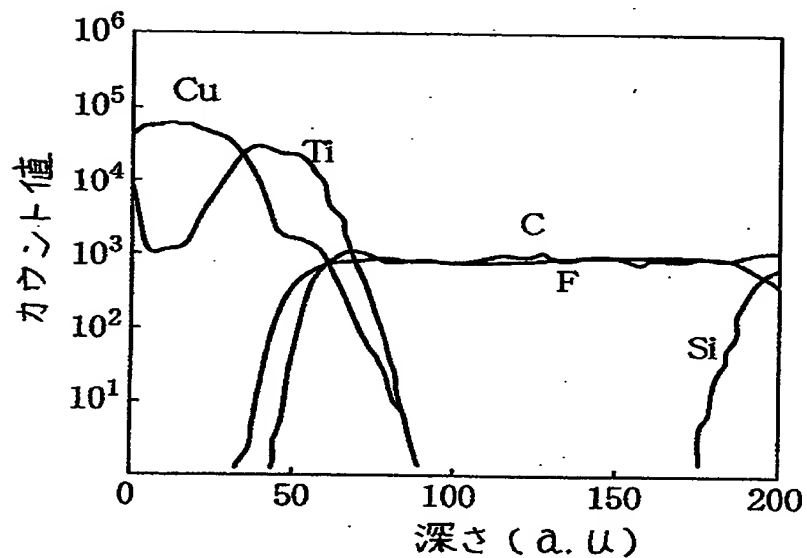
(a)

Cu	2000 Å
Ti	500 Å
CF	5000 Å
Si	

(b)



(c)

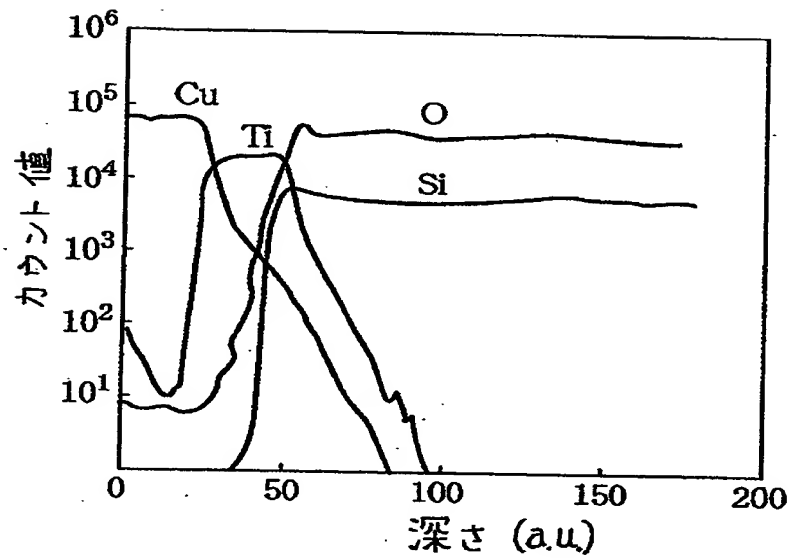


【図9】

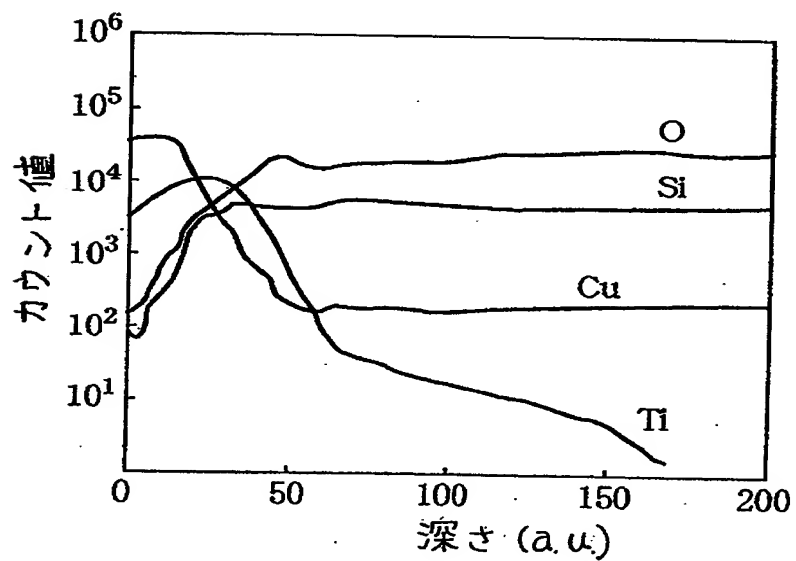
(a)

Cu	2000Å
Ti	500Å
SiO ₂	5000Å
Si	

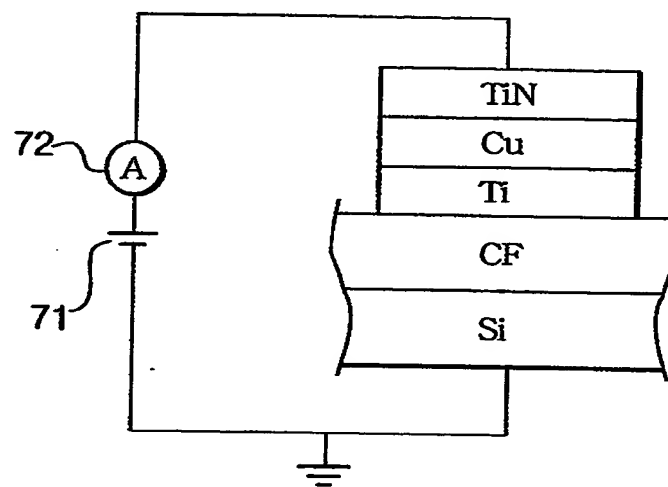
(b)



(c)

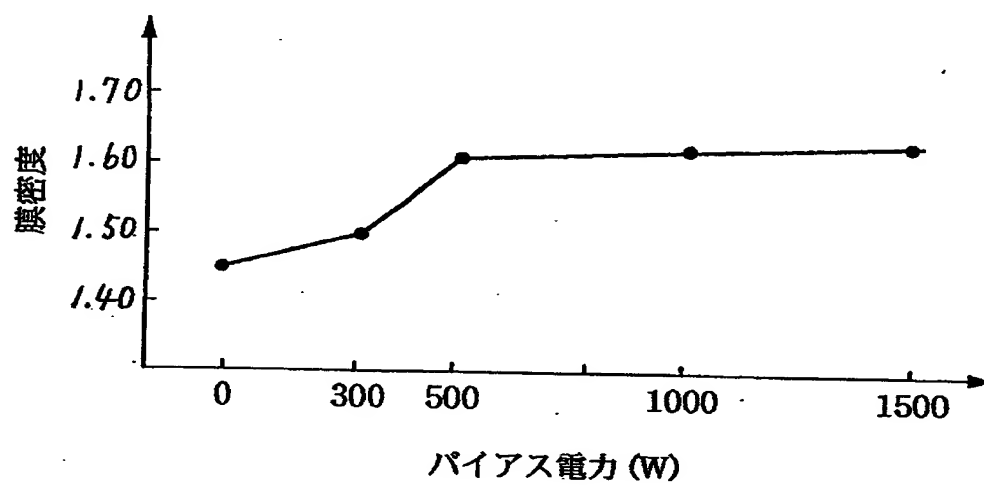


【図 10】



【図 11】

(a)

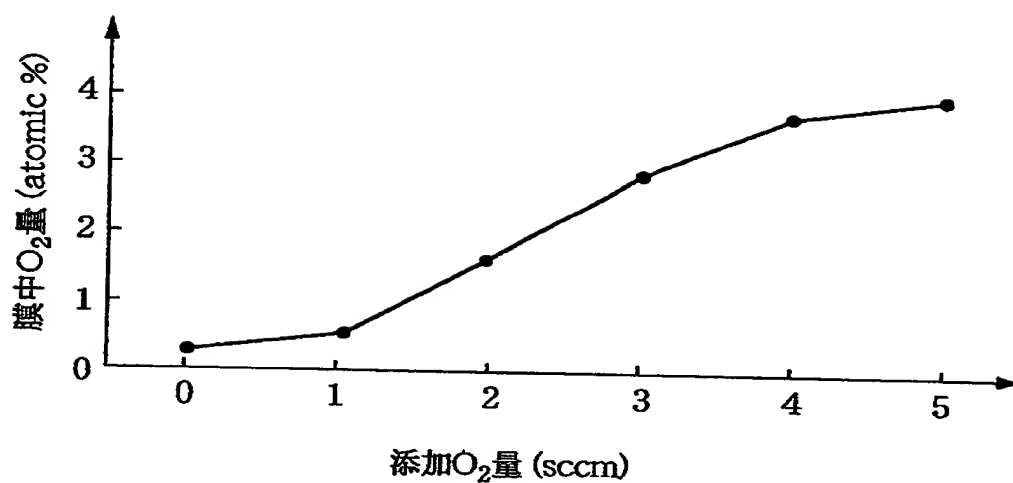


(b)

バイアス電力 (W)	0	300	500	1000	1500
MTTF (hr)	0.98	1.63	1.65	1.80	1.92

【図 12】

(a)

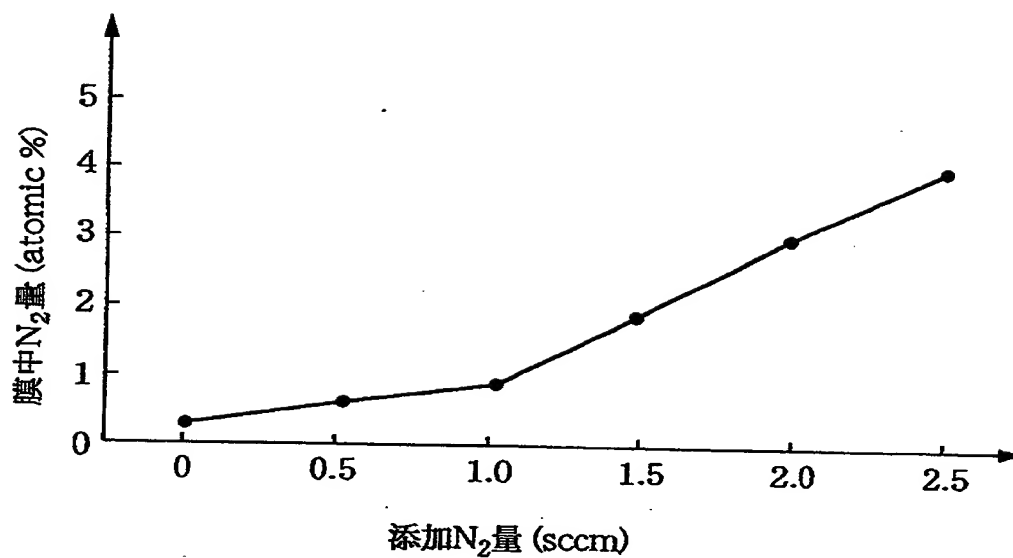


(b)

添加O ₂ 量 (sccm)	0	1	2	3	4	5
MTTF (hr)	1.92	2.13	2.11	1.90	0.84	0.65

【図 13】

(a)



(b)

添加N ₂ 量 (sccm)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
MTTF (hr)	1.92	1.81	1.70	1.65	1.55	0.78

【図 14】

(a)

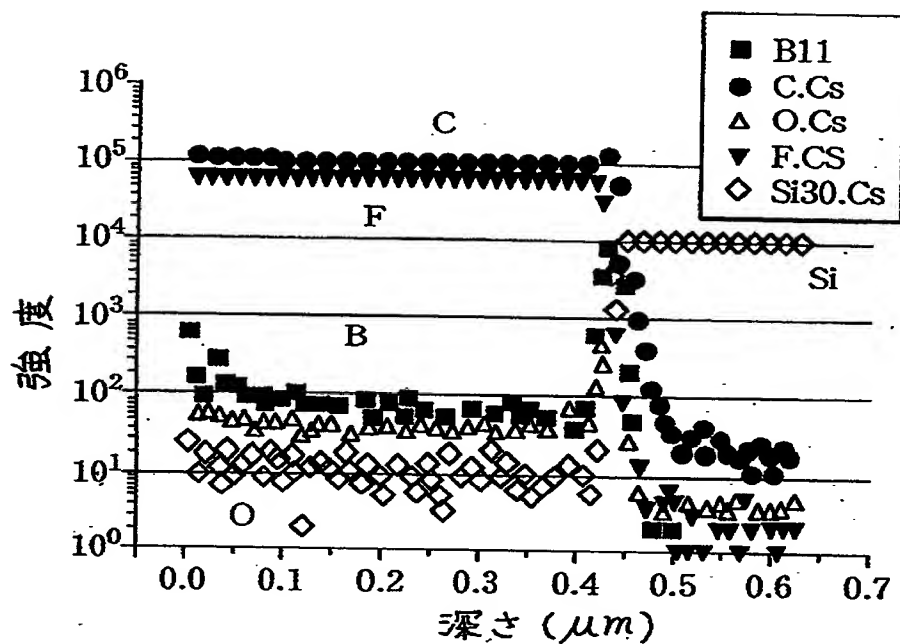
添加BF ₃ 量 (sccm)	膜中B量
0.1	5 ppm
0.2	10 ppm
1	0.01 atomic %
5	0.1 atomic %
10	1 atomic %
20	2 atomic %

(b)

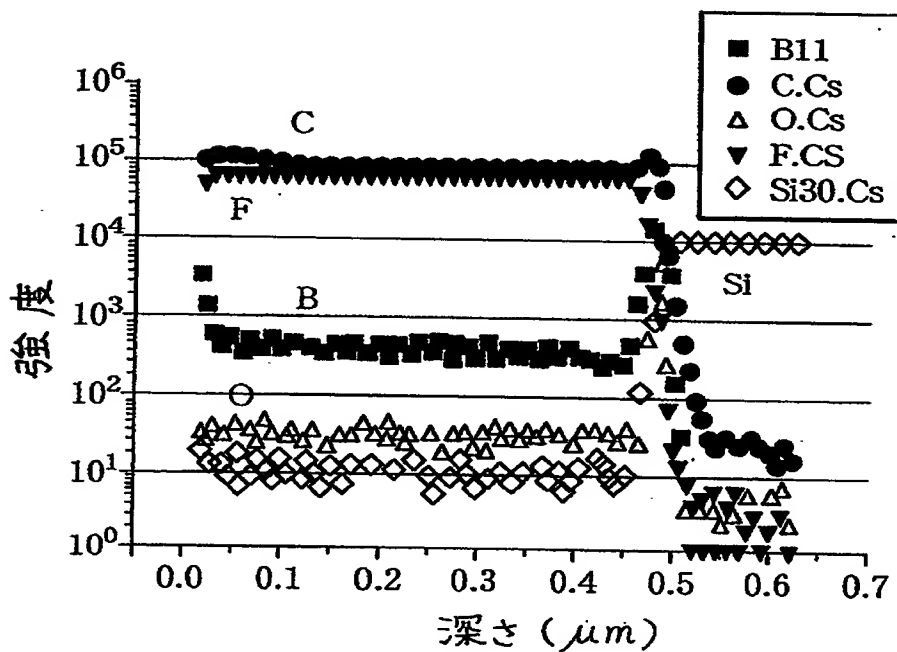
添加BF ₃ 量(sccm)	0.1	0.2	1	5	10	20
MTTF (hr)	1.98	2.35	2.65	2.68	2.76	0.75

【図 15】

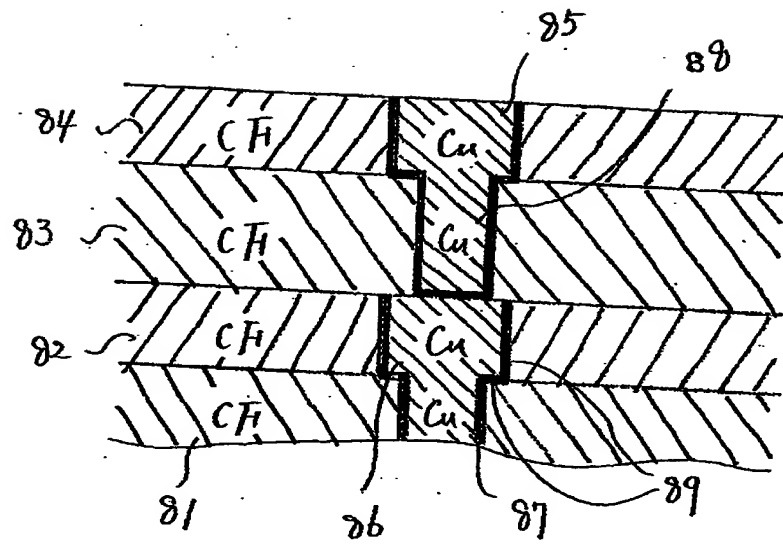
(a)



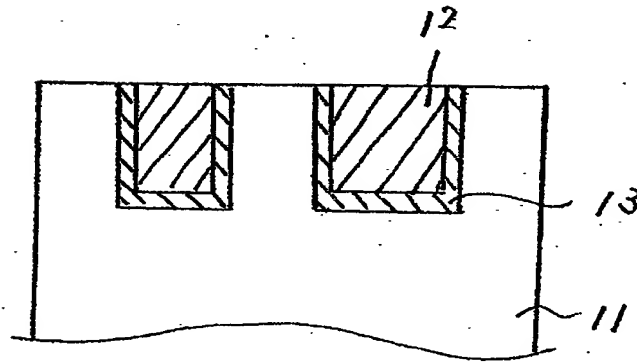
(b)



【図16】



【図17】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Cuを配線材料として用いる場合に、絶縁膜へのCuの拡散を抑えること。

【解決手段】 CF膜21～24により絶縁膜を形成し、このCF膜21～24の上に、Ti層とTiC層とからなる密着層29を介してCu配線層25、26を形成する。CuはCF膜21～24へは拡散していかないので、CF膜21～24へのCuの拡散が原因となる素子のダメージが抑えられ、半導体装置の質を向上させることができる。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000219967

【住所又は居所】 東京都港区赤坂5丁目3番6号

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100091513

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区平沼1-6-7 川合ビル4B

井上特許事務所

【氏名又は名称】 井上 俊夫

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成10年 6月19日

【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光殿

【事件の表示】

 【出願番号】 平成10年特許願第140584号

【発明の名称】 半導体装置

【補正をする者】

 【事件との関係】 特許出願人

 【識別番号】 000219967

 【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100091513

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 井上 俊夫

【手続補正 1】

 【補正対象書類名】 図面

 【補正対象項目名】 図 1

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 1

【手続補正 2】

 【補正対象書類名】 図面

 【補正対象項目名】 図 2

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 2

【手続補正 3】

 【補正対象書類名】 図面

 【補正対象項目名】 図 3

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 3

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】 4

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 1 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】 5

【手続補正 6】

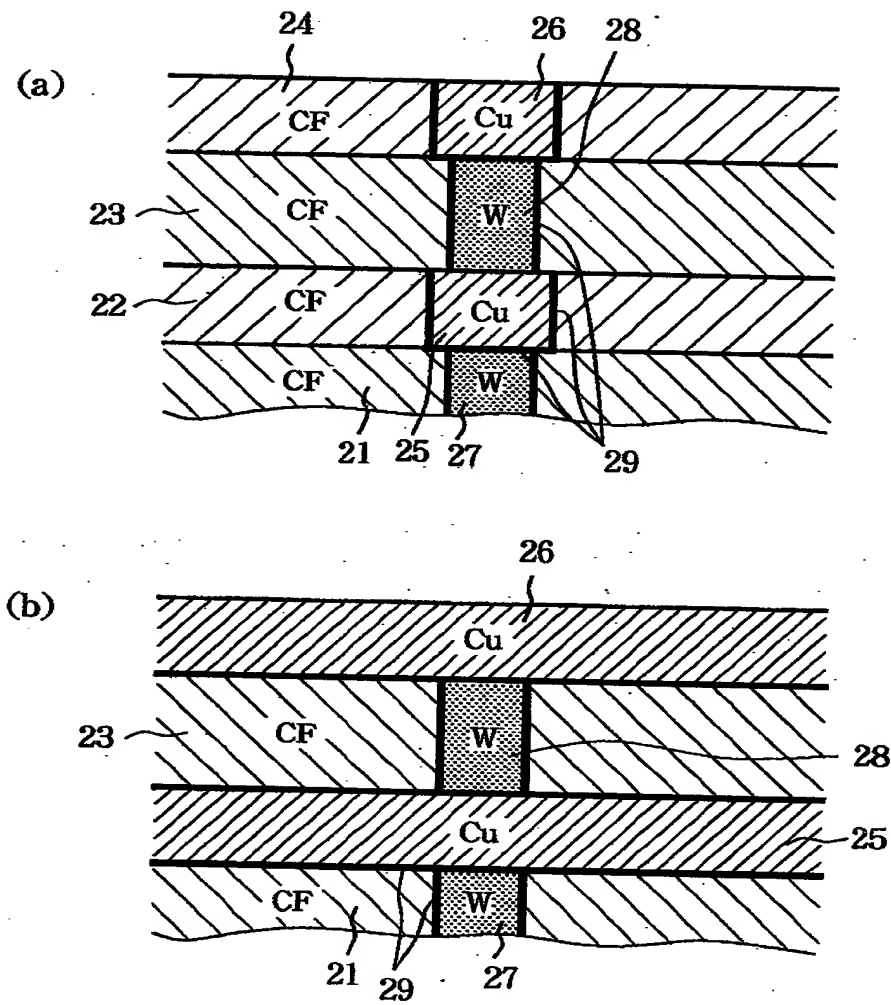
【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図 1 7

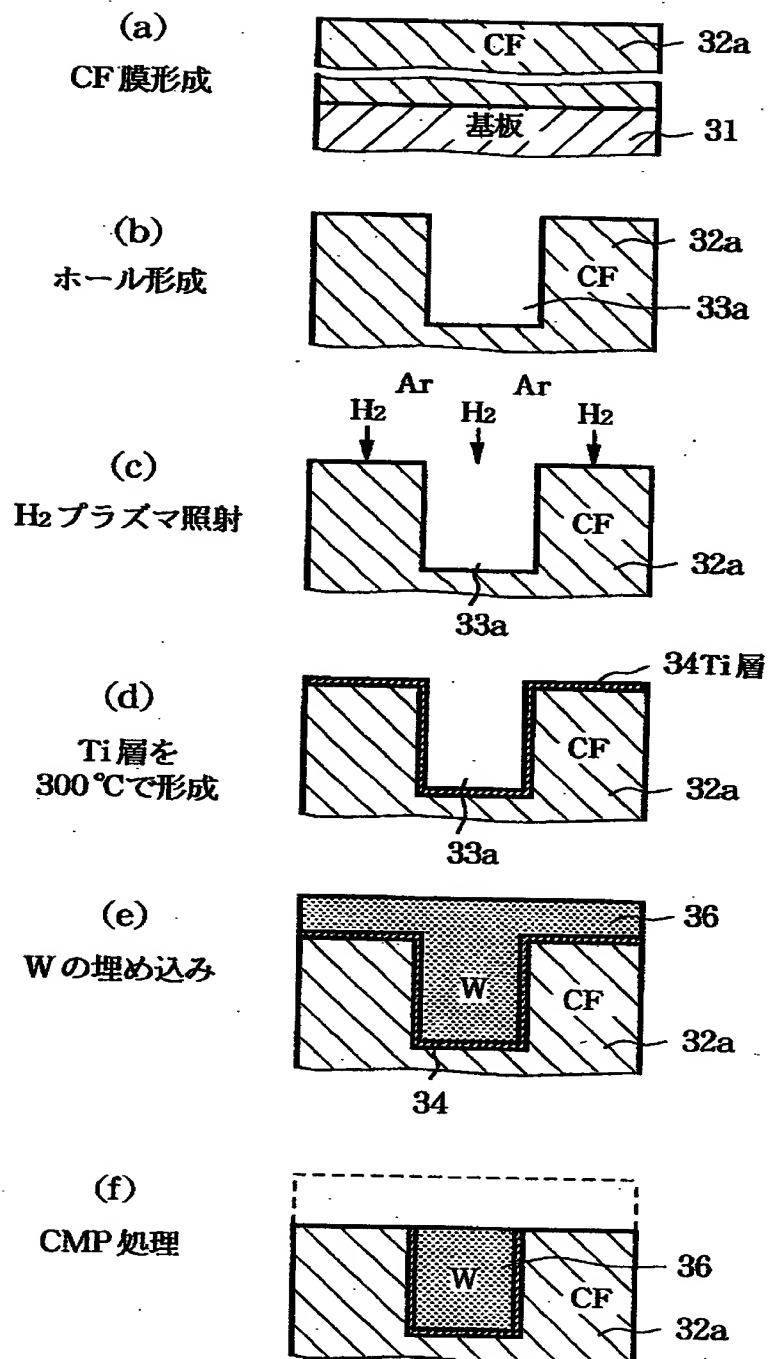
【補正方法】 変更

【補正の内容】 6

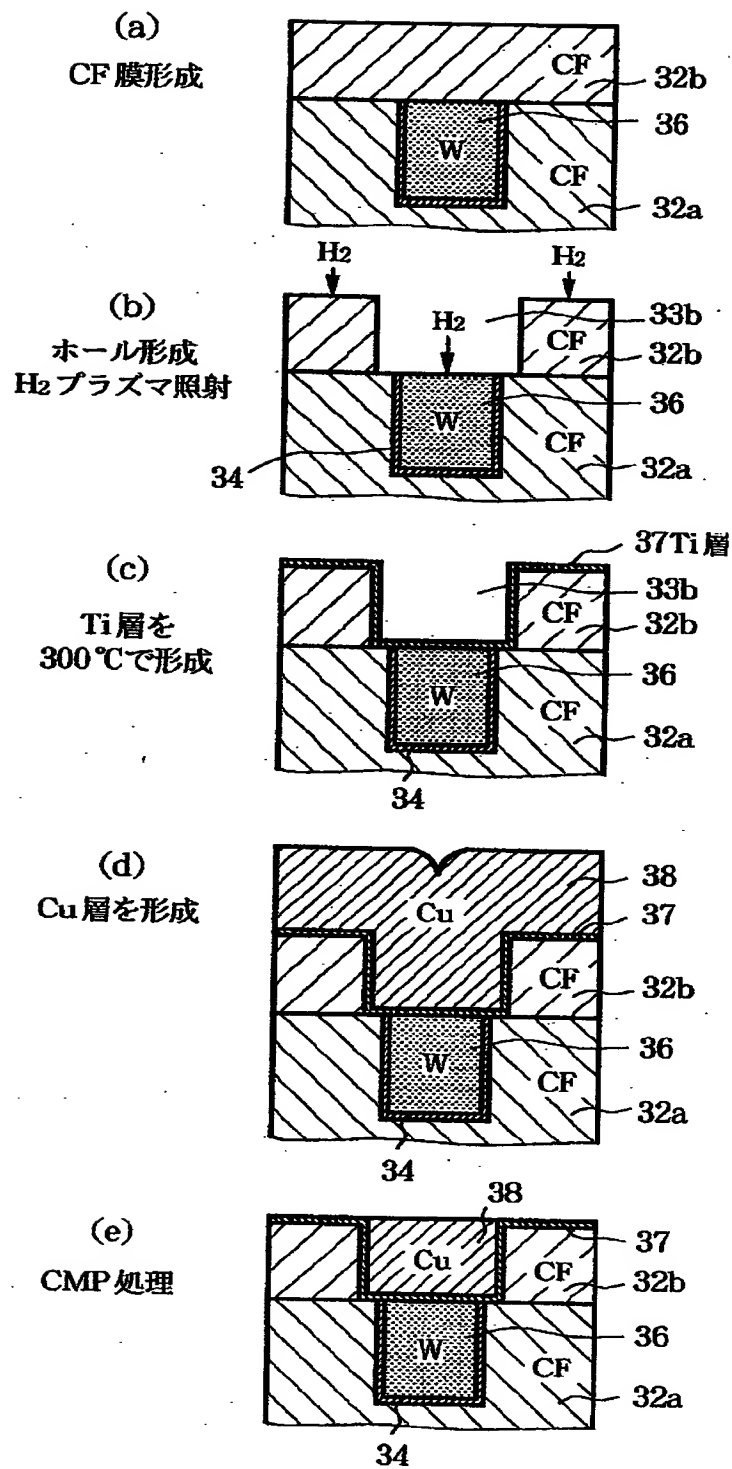
【図 1】



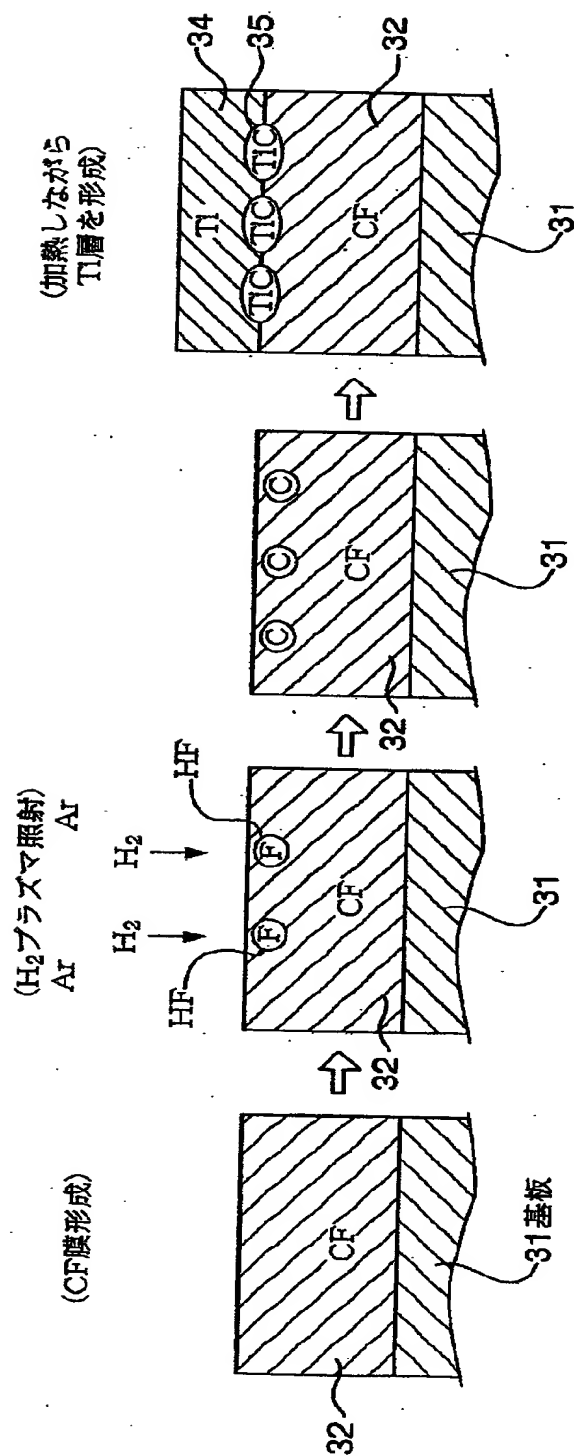
【図 2】



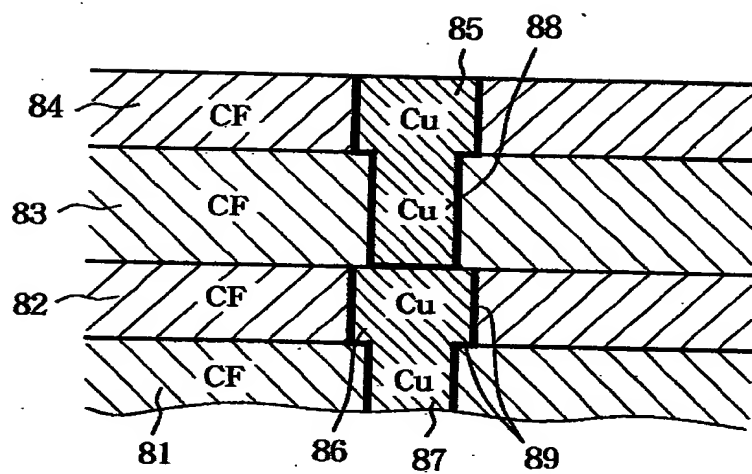
【図 3】



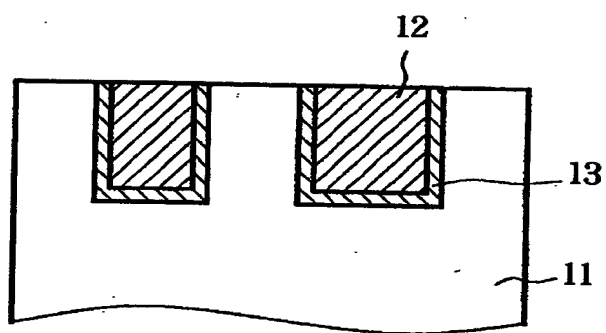
【図4】



【図16】



【図 17】



【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 手続補正書

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】 000219967

【住所又は居所】 東京都港区赤坂5丁目3番6号

【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100091513

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区平沼1-6-7 川合ビル4B

井上特許事務所

【氏名又は名称】 井上 俊夫

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成10年 7月17日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志殿

【事件の表示】

 【出願番号】 平成10年特許願第140584号

【発明の名称】 半導体装置

【補正をする者】

 【事件との関係】 特許出願人

 【識別番号】 000219967

 【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100091513

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 井上 俊夫

【手続補正 1】

 【補正対象書類名】 特許願

 【補正対象項目名】 手数料の表示

 【補正方法】 追加

【手数料の表示】

 【納付方法】 予納

 【予納台帳番号】 034359

 【納付金額】 21,000円

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 手続補正書

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】
【識別番号】 000219967
【住所又は居所】 東京都港区赤坂5丁目3番6号
【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100091513
【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区平沼1-6-7 川合ビル4B
井上特許事務所
【氏名又は名称】 井上 俊夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000219967]

1. 変更年月日

1994年 9月 5日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂5丁目3番6号

氏 名

東京エレクトロン株式会社